

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS
AND TRADEMARKS

FEDERAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY (FIPS)

Registration No. 20/12-601

"05" September 2001

C E R T I F I C A T E

Federal Institute of Industrial Property of the Russian Agency For Patents and Trademarks certify hereby that the documents appended herewith represent a facsimile reproduction of the original Complete specification, claims and drawings (if any) of the Patent Application No. 99116348 filed on the 29th day of the month of July in the year 1999 (29.07.99).

Title of the Invention: A CATALYST COMPOSITION, A METHOD FOR PREPARING THEREOF, AND A METHOD FOR PURIFYING TEREPHTHALIC ACID

Applicant: INSTITUT KATALIZA IM. G.K. BORESKOVA
SIBIRSKOGO OTDELENIA RAN (RU)

Actual Authors: ROMANENKO Anatoly Vladimirovich (RU)
LIKHOLOBOV VLADIMIR ALEXANDROVICH (RU)
TIMOFEEVA Maria Nikolaevna (RU)
JHUNG Sung Hwa (KR)
PARK Jun Seok (KR)

On behalf of the Agency

A.L. Zhuravlev

Department Manager

9/980774

JC10 Rec'd PCT/PTO 24 OCT 2008
MPC 6 B01J 23/44

C07C 63/26

**A CATALYST COMPOSITION, A METHOD FOR PREPARING THEREOF,
AND A METHOD FOR PURIFYING TEREPHTHALIC ACID**

The present invention relates to catalyst compositions for purifying terephthalic acid, based on Group VIII metals, to methods for preparing thereof, and to a method of purifying terephthalic acid suitable for the subsequent synthesis of polyester polymers and copolymers used in the manufacture of textile fibers.

It is of importance that terephthalic acid which is used as a monomer in the manufacture of polymer fibers should have a high purity. The main controllable quality parameters of pure terephthalic acid are the content of p-carboxybenzaldehyde and colored impurities in it.

Purified terephthalic acid is derived from less pure, technical grade or "crude" terephthalic acid by hydrofining the latter (treating in the presence of hydrogen) over Group VIII metal catalysts. Crude terephthalic acid is dissolved in water at an elevated temperature, and the resulting solution is hydrogenated in a vibrated reactor or in a reactor with a stationary bed, preferably in the presence of Group VIII metal catalysts. The methods of purification, composition of the catalysts, and processes for preparing these catalysts are described in numerous patents.

The activity and selectivity of catalysts for the hydrofining of terephthalic acid depend on a great number of factors, such as the content of Group VIII metal(s) in the catalyst, the type of support, the method of applying Group VIII metal(s) to the support, and also on the distribution of the metal or metals of Group VIII were applied to a sup-

port, and also on the distribution of said metal(s) over the granule of the carrier.

Known in the art is a method of hydrofining terephthalic acid [UK Patent No. 994769, 1965], wherein a palladium-on-active carbon catalyst composition displays high activity in the reaction of purifying terephthalic acid from p-carboxybenzaldehyde impurities. As supports for palladium other compounds, such as SiO_2 , Al_2O_3 , were also investigated. It was found that carbon carriers were the best, because they, in contrast to oxide carriers, are not subject to rapid degradation in corrosive hot aqueous solutions of terephthalic acid.

The results of investigating the influence of the nature of carbon carriers are known. It has been shown that active carbons prepared from vegetable, animal or mineral sources, preferably from coconut active carbon, are suitable for the production of palladium catalysts for the hydrofining of terephthalic acid. It is desirable that the surface area of such active carbons should be at least $600 \text{ m}^2/\text{g}$, and the size of granules should correspond to 3-6 mm. In US Patent No. 4728630, 1988 an additional characteristic of such active carbon is introduced, namely, the pH value of its aqueous suspension. In SU Patent No. 1660282, 1997 a possibility is disclosed of using, as a suitable carrier, an active porous carbonaceous material modified with pyrocarbon. In US Patents Nos. 4415479, 1983; 4421676, 1983; and 4791226, 1988 it is indicated that for a more effective process of the hydrofining of terephthalic acid from p-carboxybenzaldehyde it is important to prepare catalysts with a definite size of the particles of applied palladium. The size of such particles must be not greater than 35 \AA . The authors of US Patents Nos. 4394299, 1983 and 4791226, 1988 also point out a positive effect of such distribution

of palladium particles in the granule of a carbon material, when they predominate on the outer surface of the granule.

In many patents it is pointed out that along with monometallic catalysts, the incorporation of Ni, Co, Cu, Fe, Mn, U, Cr, as well as Ir, Rh, Pt and Ru, into the catalyst composition may produce positive effect on the catalytic activity of palladium.

According to other group of patents [US Patents Nos. 4629715, 1986 and 4892972, 1990], the most effective action of bimetallic catalysts is attained, when the catalysts are arranged in a reactor in layers, for instance, Pd/C and Rh/C instead of one layer (Rh + Pd)/C. The authors of US Patent No. 4892972, 1990 even claim a method with the use of a layered catalyst bed, e.g., Ru/C + Rh/C + Pd/C.

Usually, catalysts comprising Group VIII metals, particularly palladium catalysts, are prepared by the adsorption of a palladium salt from solution to the carrier. In one of the processes [US Patent No. 2857337, 1967] such salt is treated with a water-soluble metal hydroxide or with a basic carbonate, this being followed by the reduction to metallic palladium with the help of such reducing agents as formaldehyde, glucose, glycerol, etc.

According to Keith et al. [US Patent No. 3138560, 1964], on addition of sodium tetrachloropalladoate or palladium chloride to many of carbon carriers, a large part of palladium immediately precipitates in the form of lustrous film of metallic palladium. Catalysts prepared by such a method usually have low activity. An opinion was voiced that palladium directly reduces to metal owing to free electrons or to the presence on the carbon surface of such functional groups as aldehydes. Palladium catalysts in the step preceding the reduction are predominantly prepared by fixing palladium in the form of an insoluble compound, so to avoid the problems of migration of palladium particles and growth of

crystallites which may originate during the reduction of palladium from solution.

Though p-carboxybenzaldehyde is the most harmful impurity, which is crucial for the quality of the terephthalic acid used for the manufacture of plastics and sharply deteriorates the quality of the latter, p-toluic acid (p-TA) is also an undesirable impurity, which must be removed from the aqueous solution of terephthalic acid, obtained as a result of hydrofining. Though such removal can be achieved to a large extent owing to the greater solubility of p-toluic acid as compared to terephthalic acid, in water nevertheless substantial amounts of p-toluic acid are trapped within purified terephthalic acid crystals in the step of terephthalic acid crystallization from solution.

To avoid this disadvantage attendant to the separation of p-toluic acid, it has been proposed to decarbonylate p-carboxybenzaldehyde in aqueous solutions to benzoic acid in the presence of a palladium-on-carbon catalyst, since benzoic acid is more soluble in water than p-toluic acid [US Patent No. 3456001, 1969]. However, the foregoing decarbonylation of p-carboxybenzaldehyde to benzoic acid produces equimolar amounts of carbon monoxide, a well-known poison for the noble metals such as palladium [US Patent No. 4201872, 1980]. To minimize catalyst poisoning, in the aforementioned US Patent it is proposed to carry out the decarbonylation at relatively low process pressures so as to minimize dissolved carbon monoxide concentration in the liquid reaction medium. The process pressure also must be controlled within a closely defined pressure range. The generated carbon monoxide is purged from the reactor as a gas.

It is known [US Patent No. 4892972, 1990], that the use in the aforesaid purification of crude terephthalic acid of a catalyst system comprising a first layer of catalyst particles containing a metal of Group VIII of the Periodic Ta-

ble of Elements supported on a carbon carrier and a second layer of palladium-on-carbon catalyst particles and the passage of the aqueous solution of crude terephthalic acid through the aforesaid first layer of rhodium-on-carbon catalyst particles and then through the second layer of palladium-on-carbon catalyst particles permits the amount of p-toluic acid produced during purification of crude terephthalic acid to be minimized. Such method of using the aforesaid catalyst system does not promote the hydrogenation of p-carboxybenzaldehyde to p-toluic acid but instead promotes the decarbonylation of p-carboxybenzaldehyde to benzoic acid, which is more soluble than p-toluic acid in water and thus is more readily separable than p-toluic acid from terephthalic acid upon crystallization of the latter. This permits a feed solution having a relatively higher p-carboxybenzaldehyde content to be processed more economically.

The closest method of purification is described in GB Patent No. 1578725, 1980, wherein the authors propose to use catalysts comprising 2 or more metals such as Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Fe, Ni, Co, Cr, Mn and U, in which one of the metals is Pd or Pt. In said catalysts metals are in the form of an alloy, a physical mixture, or are applied to an active carbon support (3 to 6 mm granules). Hydrofining is carried out by treating a terephthalic acid solution with hydrogen in the presence of said catalysts at elevated temperatures (280°C) and a pressure (~ 100 atm.). The rate of hydrogenation in the presence of a bimetallic catalyst (0.4% Pd-0.1% Pt)/C per gram of the catalyst is 20% higher than with the use of 0.5% Pd/C.

So, crude terephthalic acid containing p-carboxybenzaldehyde and other impurities can be purified by hydrogenation over conventionally prepared catalysts based on Group VIII metals applied to carbon.

The present invention solves the problem of providing selective and stable catalysts and processes, wherein crude terephthalic acid with a high initial content of p-carboxybenzaldehyde would be selectively hydrogenated and/or decarboxylated into benzoic acid with a low residual content of p-carboxybenzaldehyde.

Said problem is solved in the following manner: by using in a method for the purification of terephthalic acid a catalyst composition comprising crystallites of catalytically active palladium or palladium and at least one metal of Group VIII of the Periodic Table of Elements, applied to the surface of a carbon material, wherein a mesoporous graphite-like material with the average mesopore size in the range of from 40 to 400 Å, the proportion of the mesopores in the total pore volume of at least 0.5, and the degree of graphite-similarity of at least 20% is used as the carbon material, in which metal crystallites are distributed in the volume of the carbon material granules in such a manner that the distribution peaks of these crystallites should be at a distance from the outer surface of the granule corresponding to 1-30% of its radius.

The catalyst composition comprises crystallites of palladium and rhodium or of palladium and ruthenium, or of palladium and platinum; the total content of the metals varies within the range of from 0.3 to 3.0 percent by weight, the weight ratio of palladium to other metals varies within the range of from 0.1 to 10.0

The problem is also solved by the provision of a method of preparing a catalyst composition for the purification of terephthalic acid by applying catalytically active palladium or palladium and at least one of Group VIII metals to the surface of granules of a carbon carrier, with said granules being in contact with an aqueous solution of palladium salts or palladium salts and at least one of Group VIII metals to

produce a metal salt-porous carbon precursor, in which method the precursor is dried and treated with a reducing agent in an amount sufficient for reducing the superficial metal salts to metal crystallites, wherein a mesoporous graphite-like material with the average mesopore size in the range of from 40 to 400 Å, the proportion of the mesopores in the total pore volume of at least 0.5, and the degree of graphite-similarity of at least 20% is used as the carbon material to produce a monometallic or bimetallic catalyst.

Said catalyst composition is prepared with the use of one of the following metal precursors:

H_2PdCl_4 or $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$;

H_2PdCl_4 or RuOCl_3 or $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$;

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ and RuOHCl_3 or $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$.

For preparing said catalyst composition, nitrate solutions of palladium and/or ruthenium salts are prepared with concentration of free nitric acid from 37 to 170 g/l. Bimetallic catalysts are prepared by applying metal precursors simultaneously or in succession.

We have found that such catalyst can be prepared, if mono- or bimetallic particles of Group VIII metals are applied to the surface of carbon materials having an average pore size of 40 to 200 Å and a considerable (from 20 to 60%) degree of graphite similarity; said metallic particles being distributed within the volume of the carbon carrier in such a manner that their distribution peaks are at a distance from the outer surface of said granule, equivalent to 1-30% of its radius.

As the aforesaid carbon materials carriers may be used, prepared by the heat treatment of plastics, and also synthesized in accordance with a special technology from gaseous hydro-carbons (V.A. Likhoborov et al., React. Kin. Cat. Lett., vol. 54, 2 (1995) 381-411), namely, Sibunit, KVV and various composites based thereon. The physicochemical char-

acteristics of some carbons are presented in Table 1. The tabulated data indicate that the aforesaid carbon materials in the set of such parameters as $V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$ and K sharply differ from conventional active carbons usually employed for producing catalysts for the hydrofining of terephthalic acid, prepared from vegetable, animal or mineral sources, preferably coconut active carbons that are used for preparing conventional terephthalic acid hydrofining catalysts.

We have also found that if in the pores of such carbon materials the distribution of metal particles over the volume of the carrier granule is effected in such a manner that the distribution peak(s) will be found at as distance from the outer surface of the granule corresponding to 1-30% of its radius, then such catalyst has an enhanced service life on reuse. This effect is particularly manifest, when palladium and ruthenium are used as Group VIII metals. Furthermore, the presence of both palladium and ruthenium in the catalyst leads to the effect of synergism, rather than additive growth of the catalyst activity, especially if the distribution peaks of the particles of these metals are in the area adjacent to the outer surface of the catalyst granules.

We have also found that with such distribution of palladium and ruthenium particles in the granule of the mesoporous carbon material it is possible to replace a part of palladium by ruthenium, this leading not only to lower costs of the catalyst (since ruthenium is substantially cheaper than palladium), but also to a change in the ratio of concentrations of p-toluic and benzoic acids, which are the products of p-carboxybenzaldehyde conversion, towards the latter, this promoting the attaining of a higher quality of the obtained crystalline terephthalic acid.

For preparing the aforementioned catalysts, i.e., the catalysts containing mono- or bimetallic particles of palladium and ruthenium, applied to the surface of carbon carri-

ers, it is possible to use such methods well-known in the literature as impregnating the carrier with solutions of various salts of palladium and ruthenium. However, as has been found, the best catalysts are obtained by using a method of spray-depositing acid solution of palladium and ruthenium salts on a suitable carbon carrier with subsequent treatment of the thus applied metal precursors with hydrogen.

Examples 1-35 presented hereinbelow characterize the catalysis compositions and methods of preparing them. Examples 7, 30-34 are given for comparison, and Examples 8 and 35 are given as a prototype. Examples 36-39 describe the employed methods of purifying terephthalic acid. Analytical results concerning the character of distribution of metallic particles inside the granule of the carrier and the quality of terephthalic acid purified with the use of the proposed compositions are presented in Tables 2-6.

Example 1. A cylindrical rotated reactor is charged with 50 g of carbon carrier Sibunit 1 (the data on its physicochemical and texture properties are presented in Table 1). Here and in the Examples that follow the carrier is preliminarily purified from dust by boiling in distilled water. Then the carrier is discharged onto a sieve with 1 mm meshes and dried at 120°C to constant weight. Aqueous solutions of Na_2CO_3 (0.364 mole/l; 13 ml) and H_2PdCl_4 (0.182 mole/l; 13 ml) with the same space velocity (2.5 ml/min) in the molar ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$ are fed to a nozzle, and the resulting mixture is sprayed into the reactor. The catalyst is discharged and dried under vacuum at 75°C to constant weight. The subsequent operation of reducing is carried out in a tubular reactor at a flow of hydrogen at the temperature of 250°C for 2 hours. Then the temperature is lowered from 250°C to 40°C, at 110°C hydrogen being displaced by nitrogen. The catalyst is washed with distilled water till the

absence of the reaction with AgNO_3 for chlorine ions in the washwater, and dried under vacuum at 75°C to constant weight. The procedure yields a Pd/Sib.1 catalyst with palladium content of 0.5 percent by weight. The electron probe microanalysis of the catalyst granules is carried out by scanning the granule section along the diameter on a MAR-3 microanalyzer with a 1-2 μm diameter probe with accelerating voltage of 20 kV and current of 20-30 nA. As the characteristic of the active component distribution over the catalyst grain parameter Δ is used, which characterizes the thickness of the active metal layer in μm at 1/2 of the peak height.

The data on the distribution of palladium and ruthenium particles in the catalysts prepared in accordance with the Examples given in the present specification are listed in Table 2.

Example 2. The catalyst is prepared as in Example 1, but instead of an aqueous solution of H_2PdCl_4 RuOHCl_3 is used (0.191 mole/l, 13 ml), and the concentration of the Na_2CO_3 solution (13 ml) corresponds to 0.382 mole/l; $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$. The procedure gives a Ru/Sib.1 catalyst with ruthenium content of 0.5 percent by weight.

Example 3. The catalyst is prepared by combined application of Ru and Pd, using aqueous solutions of RuOHCl_3 and H_2PdCl_4 as metal precursors, respectively. For this purpose, a cylindrical rotated reactor is charged with 50 g of Sibunit 1 carbon carrier. 13 ml of an aqueous solution of Na_2CO_3 (0.371 mole/l) and 13 ml of H_2PdCl_4 (0.109 mole/l) + RuOHCl_3 (0.076 mole/l) are fed to a nozzle with the same space velocity (2.5 ml/min) in the molar ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3:(\text{Ru}+\text{Pd}) = 2:1$, and the resulting mixture is sprayed into the reactor. The catalyst is discharged and dried under vacuum at 70°C to constant weight. The subsequent operations of reducing, washing and drying are similar to Example 1. The resulting product is a (Ru-Pd)/Sib.1 catalyst containing 0.2

percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 4. A cylindrical rotated reactor is charged with 50 g of Sibunit 1 carbon carrier. 26 ml of nitric aqueous solution of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.091 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l are fed to a nozzle and the resulting mixture is sprayed with the velocity of 5 ml/min into the reactor. The sample is placed into a tubular reactor and dried in a flow of air for 1 hour, while raising the temperature to 120°C , and then kept at this temperature for another 2 hours. Then the air is replaced by nitrogen and the temperature is raised to 250°C (at this temperature decomposition of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ to palladium oxide occurs). Under these conditions the sample is kept for 3 hours and then cooled down to 150°C . Then nitrogen is replaced at this temperature by hydrogen, and the catalyst is reduced for 1 hour at 150°C , followed by raising the temperature to 250°C and keeping the sample at this temperature for 2 hours. Then the temperature is lowered from 250°C to 40°C , at 110°C hydrogen being displaced by nitrogen. The resulting product is a Pd/Sib.1 catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium. The catalyst thus prepared is used in Examples 24, 25 in the synthesis of bimetallic catalysts.

Example 5. The catalyst is prepared as in Example 4, but instead of the aqueous nitric acid solution of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3^1$ (0.091 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l. The resulting product is a Ru/Sib.1 catalyst containing 0.5 percent by weight of ruthenium.

Example 6. The catalyst is prepared by combined application of Ru and Pd, using aqueous nitric acid solutions of

¹ $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ is prepared by evaporating aqueous RuOHCl_3 to a syrupy state, dissolving the residue in concentrated HNO_3 , and subsequently evaporating the solution to the syrupy state. Then concentrated HNO_3 is added, and

$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ as metal precursors, respectively. For this purpose, a cylindrical rotated reactor is charged with 50 g of Sibunit 1 carbon carrier. 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.038 mole/l) + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.054 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l are fed to a nozzle and sprayed with the velocity of 5 ml/min into the reactor. Subsequent operations of drying, calcining and reducing are similar to those used in Example 4. The resulting product is a (Ru-Pd)/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 7 (comparative). The catalyst is prepared as in Example 4, but instead of the Sibunit 1 carbon carrier CG-5 coconut carbon is used. The resulting product is a Pd/CG-5 catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 8 (prototype). The catalyst is prepared as in Example 3, but instead of the Sibunit 1 carbon carrier CG-5 coconut carbon is used. The resulting product is a (Ru-Pd)/CG-5 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 9. The catalyst is prepared as in Example 3, but 13 ml of an aqueous solution of Na_2CO_3 (0.366 mole/l) and 13 ml of H_2PdCl_4 (0.145 mole/l) + RuOCl_3 (0.038 mole/l) are fed to the nozzle; $\text{Na}_2\text{CO}_3:(\text{Ru}+\text{Pd}) = 2:1$. The resulting product is a (Ru-Pd)/Sib.1 catalyst containing 0.1 percent by weight of ruthenium and 0.4 percent by weight of palladium.

Example 10. The catalyst is prepared as in Example 3, but 13 ml of an aqueous solution of Na_2CO_3 (0.073 mole/l) + RuOCl_3 (0.115 mole/l) are fed to the nozzle; $\text{Na}_2\text{CO}_3:(\text{Ru}+\text{Pd}) = 2:1$. The resulting product is a (Ru-Pd)/Sib.1 catalyst containing 0.3 percent by weight of ruthenium and 0.2 percent by weight of palladium.

the evaporation is carried out again. The residue is dissolved in water to the required concentration of Ru.

Example 11. The catalyst is prepared as in Example 6, but 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.019 mole/l) + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.073 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l are fed to the nozzle. The resulting product is a (Ru-Pd)/Sib.1 catalyst containing 0.1 percent by weight of ruthenium and 0.4 percent by weight of palladium.

Example 12. The catalyst is prepared as in Example 6, but 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.057 mole/l) + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.036 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l are fed to the nozzle. The resulting product is a (Ru-Pd)/Sib.1 catalyst containing 0.3 percent by weight of ruthenium and 0.2 percent by weight of palladium.

Example 13. The catalyst is prepared as in Example 5, but using 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.038 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 53 g/l. The resulting product is Ru/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium. The catalyst thus prepared is used in Example 18 in the synthesis of bimetallic catalysts.

Example 14. The catalyst is prepared as in Example 13, but using 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.038 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l. The resulting product is Ru/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium. The catalyst thus prepared is used in Example 19 in the synthesis of bimetallic catalysts.

Example 15. The catalyst is prepared as in Example 4, but using 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.054 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 53 g/l. The resulting product is a Pd/Sib.1 catalyst containing 0.3 percent by weight of palladium. The

catalyst thus prepared is used in Examples 20, 22 in the synthesis of bimetallic catalysts.

Example 16. The catalyst is prepared as in Example 15, but using 26 ml of an aqueous nitric acid solution of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.054 mole/l) with the concentration of free HNO_3 equal to 170 g/l. The resulting product is a Pd/Sib.1 catalyst containing 0.3 percent by weight of palladium. The catalyst thus prepared is used in Example 21 in the synthesis of bimetallic catalysts.

Example 17. The catalyst is prepared as in Example 1, but with feeding to the nozzle with the same space velocity (2.5 ml/min) in the molar ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$ aqueous solutions of Na_2CO_3 (0.218 mole/l; 13 ml) and H_2PdCl_4 (0.109 mole/l; 13 ml). The resulting product is a Pd/Sib.1 catalyst containing 0.3 percent by weight of palladium. The catalyst thus prepared is used in Example 23 in the synthesis of bimetallic catalysts.

Example 18. The catalyst is prepared as in Example 17, but using Ru/Sib.1 from Example 13 instead of Sibunit 1. The resulting product is a Pd/Ru/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 19. The catalyst is prepared as in Example 15, but using Ru/Sib.1 from Example 14 instead of Sibunit 1. The resulting product is a Pd/Ru/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 20. The catalyst is prepared as in Example 2, but with feeding to the nozzle with the same space velocity (2.5 ml/min) in the molar ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{RuOHCl}_3 = 2:1$ aqueous solutions of Na_2CO_3 (0.152 mole/l; 13 ml) and RuOHCl_3 (0.076 mole/l; 13 ml) and using Pd/Sib.1 from Example 15 instead of Sibunit 1. The resulting product is a Ru/Pd/Sib.1 catalyst

containing 0.2 percent by weight ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 21. The catalyst is prepared as in Example 13, but using Pd/Sib.1 from Example 16 instead of Sibunit 1. The resulting product is a Ru/Pd/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 22. The catalyst is prepared as in Example 14, but using Pd/Sib.1 from Example 15 instead of Sibunit 1. The resulting product is a Ru/Pd/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 23. The catalyst is prepared as in Example 13, but using Pd/Sib.1 from Example 17 instead of Sibunit 1. The resulting product is a Ru/Pd/Sib.1 catalyst containing 0.2 percent by weight of ruthenium and 0.3 percent by weight of palladium.

Example 24. A cylindrical rotated reactor is charged with 50 g of Pd/Sib.1 prepared as described in Example 4. An aqueous solution of H_2PtCl_6 (0.00999 mole/l; 26 ml) is fed to the nozzle and sprayed with the velocity of 5 ml/min into the reactor. The subsequent operations of reducing, washing and drying are similar to those in Example 1. The resulting product is a Pt/Pd/Sib.1 catalyst containing 0.1 percent by weight of platinum and 0.5 percent by weight of palladium.

Example 25. The catalyst is prepared as in Example 24, but using an aqueous solution of RhCl_3 (0.019 mole/l; 26 ml) instead of H_2PtCl_6 . The resulting product is a Rh/Pd/Sib.1 catalyst containing 0.1 percent by weight of rhodium and 0.5 percent by weight of palladium.

Examples 26-27. Catalysts are prepared in Example 4, but the concentration of free HNO_3 is 37 g/l (Example 26) and 147 g/l (Example 27). The resulting products are Pd/Sib.1 catalysts containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 28. The catalyst is prepared as in Example 1, but with feeding to the nozzle 13 ml of an aqueous solution of Na_2CO_3 (0.727 mole/l) and 13 ml of H_2PdCl_4 (0.363 mole/l); $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Pd} = 2.1$. The resulting product is a Pd/Sib.1 catalyst containing 1.0 percent by weight of palladium.

Example 29. The catalyst is prepared as in Example 1, but with feeding to the nozzle 13 ml of an aqueous solution of Na_2CO_3 (1.453 mole/l) and 13 ml of H_2PdCl_4 (0.727 mole/l); $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Pd} = 2.1$. The resulting product is a Pd/Sib.1 catalyst containing 2.0 percent by weight of palladium.

Example 30 (comparative). The catalyst is prepared as in Example 4, but using AR-B active carbon instead of Sibunit 1 carbon carrier. The resulting product is a Pd/AR-B catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 31 (comparative). The catalyst is prepared as in Example 4, but using L-2702 active carbon instead of Sibunit 1 carbon carrier. The resulting product is a Pd/L-2702 catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 32 (comparative). The catalyst is prepared as in Example 4, but using FB-4 active carbon instead of Sibunit 1 carbon carrier. The resulting product is a Pd/FB-4 catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 33 (comparative). The catalyst is prepared as in Example 1, but using KVU-1 carbon material instead of Sibunit 1 carbon carrier. The resulting product is a Pd/KVU-1 catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 34 (comparative). The catalyst is prepared as in Example 1, but using CG-5 coconut carbon instead of Sibunit 1 carbon carrier. The resulting product is a Pd/CG-5 catalyst containing 0.5 percent by weight of palladium.

Example 35 (prototype). The catalyst is prepared by combined application of Ru and Pd, using aqueous solutions of H_2PtCl_6 and H_2PdCl_4 as metal precursors, respectively. For this purpose, a cylindrical rotated reactor is charged with

50 g of CG-5 coconut carbon. 13 ml of an aqueous solution of Na_2CO_3 (0.330 mole/l) and 13 ml of H_2PdCl_4 (0.145 mole/l) + H_2PtCl_6 (0.020 mole/l) are fed to a nozzle with the same space velocity (2.5 ml/min) in the molar ratio $\text{Na}_2\text{CO}_3:(\text{Pt}+\text{Pd}) = 2:1$, and the resulting mixture is sprayed into the reactor. The catalyst is discharged and dried under vacuum at 70°C to constant weight. The subsequent operations of reducing, washing and drying are similar to Example 1. The resulting product is a (Pt-Pd)/CG-5 catalyst containing 0.1 percent by weight of platinum and 0.4 percent by weight of palladium.

Example 36. A stainless steel pot of a 457 Mini Parr Reactor is charged with 150 ml of distilled H_2O and 12.9 g of impure terephthalic acid containing 8000 ppm of p-carboxybenzaldehyde and 126 ppm of p-toluic acid. The mixer rotor is modified in such a manner that it comprises a mesh basket adapted to receive catalyst granules. 0.170 g of granules of the catalyst prepared as described in Example 1 is placed on the bottom of the basket. The basket is secured on the rod of the mixer. Then an autoclave cover is placed onto the pot and screwed down tightly. The reactor is connected to the system. The system is purged with nitrogen, then with hydrogen, and the pressure is built up with hydrogen to 14 atm. The temperature on the control panel is set to be 250°C and the furnace heating is switched on. As the temperature in the reactor reaches the preset value, a stilling device equipped with a magnetic drive (whose rotation speed is ~ 240 rpm) is switched on. The time when the stirring is started is recognized as the commencement of the experiment. The experiment lasts for 3 hours. The reaction mass is then cooled, and the setup is purged with nitrogen. After that the reactor is opened, the basket with the catalyst is disconnected from the rod of the mixer, and the catalyst is removed. The contents of the autoclave (a sus-

pension of terephthalic acid in water) are transferred to a glass filter, washed with distilled water (50 ml) and dried under vacuum at 75°C for 2 hours. From the resulting terephthalic acid powder samples are taken for impurity analysis.

The content of p-carboxybenzaldehyde in purified terephthalic acid is determined with the help of an OH-105 universal polarograph by voltammetric techniques in differential polarization mode on a mercury-graphite electrode in accordance with an analytical signal with a maximum at the potential of -1.07 V, proportional to the concentration of p-carboxybenzaldehyde in terephthalic acid.

The concentration of p-toluic acid in purified terephthalic acid is determined by high-pressure liquid chromatography techniques on a Milichrom liquid chromatograph. A batch of terephthalic acid is dissolved in 0.3M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and analyzed on a 2x80 mm column with anion-exchange resin Partisil, 10 SAX (Watman) as the stationary phase.

The color level (transparence) of purified terephthalic acid is determined by measuring directly the optical density of aqueous-alkaline solutions at 340 and 400 nm. For this purpose, 1.5 g of purified terephthalic acid is dissolved in 10 ml of 2M KOH solution. The solution is preliminarily centrifugated for 15 min with the rotation speed of 3000 rpm. The optical density is measured on a spectrophotometer (in our case on a Specord M40) in 10 mm-thick quartz cells against 2M KOH solution at 340 and 400 nm.

The analytic data on the quality of terephthalic acid purified by this method on the catalysts prepared in accordance with the Examples presented hereinabove are given in Table 3.

Example 37. The method of purifying terephthalic acid is similar to that described in Example 35, the difference being in that 0.340 g of the catalyst is charged into the basket. The catalyst after the experiment (cycle) is washed

directly in the basket with distilled water and used in the next cycle. The duration of testing one sample is from four to five cycles.

The analytic data on the quality of terephthalic acid purified by this method on the catalysts prepared in accordance with the Examples presented hereinabove are listed in Table 4.

Example 38. The method of purifying terephthalic acid is similar to that described in Example 36, the difference being in that the purification is carried out on the catalysts prepared as described in Examples 3 and 34 with an increased initial content of p-carboxybenzaldehyde, equal to 30,000 ppm.

The analytic data on the quality of terephthalic acid purified by this method are presented in Table 5.

Example 39. 500 ml of distilled H_2O , 25 g of impure terephthalic acid containing 3552 ppm of 126 ppm of p-toluic acid are charged into a 750 ml stainless steel cylinder (solvent). After that the autoclave cover is put onto the cylinder and screwed down tightly. 2.0 g of the catalyst prepared as described in Example 1 are placed on a grid of a reactor comprising a stainless steel tube with an inner diameter of 10 mm, having a drain opening at the height of 110 mm from a lower grid, and fixed from the top with the second grid. The reactor is coupled to the solvent. The drain opening of the reactor via a thermostated steel capillary is tightly coupled to a crystallizer which comprises stainless steel autoclave having a capacity of 750 ml. The solvent, reactor and crystallizer are disposed in a heated temperature-controlled cabinet. The system is purged with nitrogen, then with hydrogen, H_2 being bubbled through the aqueous suspension of terephthalic acid in the solvent, and the pressure is brought up to 10 atm with hydrogen. On the control panel the temperature is set to be 250°C, and heating of the

temperature-controlled cabinet is switched on. As soon as the temperature in the system reaches the prescribed value, hydrogen is supplied to the solvent with a constant space velocity by means of a gas flow regulator. Constant pressure in the system is maintained by keeping a pressure regulator disposed at the crystallizer outlet in "pulled back" position. As the gas gradually enters the system, it displaces the terephthalic acid solution from the solvent into the reactor, and the terephthalic acid solution is forced with a constant velocity through the catalyst bed from bottom upwards and drained through the drain opening into the crystallizer. Forcing the solution through the reactor takes 8 hours. The reaction mass is cooled down, and the setup is purged with nitrogen. The contents of the crystallizer (terephthalic acid suspension in water) are transferred to a glass filter, filtered, washed with distilled water (100 ml), and dried under vacuum at 75°C for 2 hours. From the powder of terephthalic acid thus obtained samples are taken for impurity analysis.

The analytic data on the quality of terephthalic acid purified by this method on the catalysts prepared in accordance with the Examples presented hereinabove are listed in Table 6.

As is seen from the Examples and Tables, the proposed invention permits purifying terephthalic acid to a low residual content of p-carboxybenzaldehyde, which makes the proposed method of purifying widely applicable in the chemical industry.

Table 1. Main characteristics of some granulated porous carbon materials

Nos.	Grade	Origin (source)	Appearance	Size, mm	$A_{\text{BET}}^{1)}$, m^2/g	$V_{\text{micro}}^{2)}$, cm^3/g	$V_{\text{meso}}^{3)}$, cm^3/g	$V_{\Sigma}^{4)}$, cm^3/g	$V_{\text{meso}}/V_{\Sigma}$	$D_{\text{mean}}^{5)}$, \AA	$K^{6)}$, %
1	AR-B	Coal	Rod-like	4-5	438	0.192	0.027	0.219	0.12	20	5
2	CG-5	Coconut carbon	Crushed	3-6	1024	0.438	0.047	0.485	0.10	19	10
3	L-2702	Coal	Rod-like	4-8	1024	0.453	0.046	0.499	0.03	19	
4	FB-4	Coal	Rod-like	4-6	606	0.222	0.144	0.366	0.39	24	
5	KVU-1	Hydro-carbons	Granule	3-5	120	0.010	0.310	0.32	0.97	107	40
6	Sibunit 1	Hydro-carbons	Granule	2-3	440	0.015	0.665	0.680	0.98	62	60

1) A_{BET} (m^2/g) is the specific surface area according to BET. The surface area was calculated within the isotherm region where $P/P_0 = 0.05-0.20$; the value of the nitrogen molecule area in the filled monomolecular layer was assumed to be equal to $\omega = 0.162 \text{ nm}^2$;

2) V_{micro} (cm^3/g) is the volume of micropores. It was calculated, using comparative method within isotherm regions corresponding to the region between the filling of micropores and the onset of capillary condensation; the value V_{micro} corresponds to the total volume of ultramicro- and supermicropores, that is, to the volume of micropores whose size is smaller than 20 \AA ;

3) V_{meso} (cm^3/g) = $V_{\Sigma} - V_{\text{micro}}$;

4) V_{Σ} (cm^3/g) is the volume of pores whose size is smaller than 5000 \AA . It is calculated from the adsorption of nitrogen at $P/P_0 = 0.98$;

5) D_{mean} (\AA) is the mean size of pores, calculated as $D_{\text{mean}} = 4 \cdot 10^4 \cdot V_{\Sigma} / A_{\text{BET}}$;

6) K (%) is the degree of crystallinity, calculated from the integral peak intensity (002); diffractionograms were recorded on a HZG-4C diffractometer ($\text{CuK}\alpha$, graphite monochromator).

Table 2. Properties of the catalysts

Example No.	Catalyst composition, percent by weight	Distribution of metal over the granule, μm				
		Δ^1 Ru	Δ_{mean}^2 Ru	Δ Pd	Δ_{mean} Pd	
1	0.5% Pd/Sib.1			27-75		38
2	0.5% Ru/Sib.1	18-45	32			
3	(0.2% Ru-0.3% Pd)/Sib.1	30-91	44	19-82		38
4	0.5% Pd/Sib.1			58-410		302
5	0.5% Ru/Sib.1	220-384	293			
6	(0.2% Ru-0.3% Pd)/Sib.1	90-339	240	90-298		249
7	0.5% Pd/CG-5			18-75		41
8	(0.2% Ru-0.3% Pd)/CG-5	12-48	26	9-42		22
10	(0.3% Ru-0.2% Pd)/Sib.1			22-79		44
14	0.2% Ru/Sib.1	Fuzzy	≥ 475			
15	0.3% Pd/Sib.1			261-597		371
16	0.3% Pd/Sib.1			477-1530		988
17	0.3% Pd/Sib.1			17-123		46
18	0.3% Pd/0.2% Ru/Sib.1	34-716	285	Fuzzy		≥ 580
19	0.3% Pd/0.2% Ru/Sib.1	Fuzzy	≥ 766	56-183		134
20	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	28-206	92	14-597		211
21	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	178-505	286	322-1533		739
22	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	64-673	396	56-1150		200
23	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	159-430	302	17-239		90
26	0.5% Pd/Sib.1			51-232		121
30	0.5% Pd/AR-B			45-250		128
31	0.5% Pd/L-2702			58-287		150
32	0.5% Pd/FB-4			7-29		17
34	0.5% Pd/CG-5			6-40		18

¹⁾ Parameter Δ characterizes the thickness of active layer in μm at 1/2 height of the peak of metal distribution in the surface layer of the granule;

²⁾ Δ_{mean} is the arithmetic mean of the parameter Δ .

Table 3. Characteristics of TPA purified by the method according to Example 36

Example No.	Catalyst composition, percent by weight	Characteristics of purified TPA			
		Transmission of alkaline solutions, %		Content of impurities, Ppm	
		340 nm	400 nm	p-CBA	p-TA
1	0.5% Pd/Sib.1	95.51	98.83	9	3620
2	0.5% Ru/Sib.1	84.51	96.27	25	520
3	(0.2% Ru-0.3% Pd)/Sib.1	93.21	98.42	12	2620
4	0.5% Pd/Sib.1	84.57	96.86	455	729
5	0.5% Ru/Sib.1	75.78	97.43	851	138
6	(0.2% Ru-0.3% Pd)/Sib.1	89.31	98.47	345	524
7	0.5% Pd/CG-5	66.14	81.65	16	760
8	(0.2% Ru-0.3% Pd)/CG-5	89.90	95.50	10	3696
9	(0.1% Ru-0.4% Pd)/Sib.1	95.79	99.15	9	2830
10	(0.3% Ru-0.2% Pd)/Sib.1	94.18	98.56	10	1640
11	(0.1% Ru-0.4% Pd)/Sib.1	91.98	100.00	340	602
12	(0.3% Ru-0.2% Pd)/Sib.1	90.82	100.00	336	394
13	0.2% Ru/Sib.1	69.76	98.16	1265	79
15	0.3% Pd/Sib.1	77.08	95.96	842	138
16	0.3% Pd/Sib.1	78.22	96.99	772	151
18	0.3% Pd/0.2% Ru/Sib.1	97.03	99.70	1402	197
19	0.3% Pd/0.2% Ru/Sib.1	93.08	100.00	131	914
20	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	86.52	98.67	446	743
21	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	77.66	97.51	973	284
23	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	77.80	97.51	1303	201
24	0.1% Pt/0.5% Pd/Sib.1	75.54	97.56	200	689
25	0.1% Rh/0.5% Pd/Sib.1	52.57	96.30	494	176
26	0.5% Pd/Sib.1	92.88	97.17	56	2251
27	0.5% Pd/Sib.1	95.00	98.90	83	3662
28	1% Pd/Sib.1	89.50	94.23	6	6048
29	2% Pd/Sib.1	100.00	100.00	15	5443
30	0.5% Pd/AR-B	72.65	94.28	432	235
31	0.5% Pd/L-2702	56.28	99.00	676	184
32	0.5% Pd/FB-4	59.84	92.57	412	230
33	0.5% Pd/KVU-1	94.79	94.44	6	1020
34	0.5% Pd/CG-5	98.6	100.00	6	559
35	(0.1% Pt-0.4% Pd)/CG-5	87.57	98.41	18	1200

Table 4. Characteristics of TPA purified by the method according to Example 37

Ex. No.	Catalyst composition, Percent by weight	Cycle No.	Characteristics of purified TPA			
			Transmission of alkaline solutions, %		Content of impurities, ppm	
			340 nm	400 nm	p-CBA	p-TA
1	0.5% Pd/Sib.1	1	96.52	98.85	6	7249
		2	97.18	99.52	5	6955
		3	94.25	98.35	5	4534
		4	89.90	95.92	6	2688
		5	88.55	95.63	4	1058
2	0.5% Ru/Sib.1	1	89.86	97.79	24	1067
		2	88.39	98.60	23	546
		3	84.81	100.00	25	269
		4	80.46	96.16	23	297
		5	82.44	97.12	25	199
3	(0.2% Ru-0.3% Pd)/Sib.1	1	95.80	99.17	11	1873
		2	96.64	100.00	10	1528
		3	97.50	100.00	9	1218
		4	89.19	96.25	14	974
		5	84.46	94.30	15	907
6	(0.2% Ru-0.3% Pd)/Sib-1	1	93.80	99.08	6	1890
		2	92.06	97.08	8	1033
		3	90.51	97.42	53	949
		4	88.76	97.47	85	1117
		5	82.00	97.85	206	1151
7	0.5% Pd/CG-5	1	98.11	100.00	5	4402
		2	97.74	100.00	7	1381
		3	94.78	99.08	12	748
		4	91.95	99.22	52	882
8	(0.2% Ru-0.3% Pd)/CG-5	1	99.27	100.00	9	5275
		2	99.30	100.00	40	1613
		3	96.53	100.00	34	3142
		4	91.38	98.26	60	511
		5	90.91	99.46	202	442

Table 4 (continued)

Ex. No.	Catalyst composition, Percent by weight	Cycle No.	Characteristics of purified TPA			
			Transmission of alkaline solutions, %		Content of impurities, ppm	
			340 nm	400 nm	p-CBA	p-TA
19	0.3% Pd/0.2% Ru/Sib.1	1	93.84	99.18	12	
		2	90.67	97.65	88	6200
		3	94.78	100.00	279	756
		4	83.80	96.18	366	873
		5	79.52	95.06	297	672
20	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	1	97.13	100.00	8	1267
		2	90.87	100.00	219	571
		3	82.48	100.00	865	549
		4	76.62	100.00	1213	477
		5	68.24	96.39	1312	319
23	0.2% Ru/0.3% Pd/Sib.1	1	96.80	100.00	255	899
		2	83.89	97.13	405	168
		3	75.50	94.09	778	124
		4	70.48	93.70	814	155
		5	67.61	94.70	1003	286
26	0.5% Pd/Sib.1	1	97.87	100.00	10	2612
		2	98.71	100.00	10	2352
		3	95.33	100.00	6	361
		4	92.26	99.44	72	470
		5	86.55	97.88	198	655
34	0.5% Pd/CG-5	1	94.85	96.84	8	
		2	95.41	100.00	11	
		3	93.72	98.87	71	
		4	91.28	97.72	360	
		5	89.16	97.24	739	

Table 5. Characteristics of TPA purified by the method according to Example 38 (with the initial p-CBA content of 30,000 ppm)

Ex. No.	Catalyst composition, Percent by weight	Cycle No.	Characteristics of purified TPA		
			Transmission of alkaline solutions, %		Content of p-CBA, ppm
			340 nm	400 nm	
3	(0,2% Ru-0.3% Pd)/Sib.1	1	92.22	97.00	10
		2	94.34	98.33	20
		3	93.93	97.46	31
		4	79.58	93.73	41
		5	77.89	93.46	156
34	0.5% Pd/CG-5	1	97.95	98.54	9
		2	91.15	97.67	37
		3	88.29	97.68	434
		4	72.85	97.52	1607
		5	41.71	92.83	3447

Table 6. Characteristics of TPA purified by the method according to Example 39

Example No.	Catalyst composition, percent by weight	Duration of experiment (t), hr	Weight of catal. (P _{wt}), g	Lw ¹⁾	Characteristics of purified TPA			
					Transmission of alkaline solutions, %		Content of impurities, ppm	
					340 nm	400 nm	p-CBA	p-TA
1	0.5% Pd/Sib.1	8	2.00	29.5	90.7	97.2	15	460
3	0.2% Ru-0.3% Pd/Sib.1	10	2.00	4.2	92.17	99.21	32	1930
3	0.2% Ru-0.3% Pd/Sib.1	10	2.00	18.8	83.01	91.88	80	116
4	0.5% Pd/Sib.1	10	2.00	1.2			55	1242
4	0.5% Pd/Sib.1	10	2.00	20.3	86.6	99.3	189	10
7	0.5% Pd/CG-5	10	2.00	22.4	88.75	97.19	164	39
8	0.2% Ru-0.3% Pd/CG-5	10	2.00	17.3	92.13	99.27	100	152
33	0.5% Pd/KBU-1	10	2.00	20.1	87.81	98.46	80	162
34	0.5% Pd/CG-5	10	2.00	20.2	89.7	95.3	15	162

¹⁾ Bulk load on the catalyst $Lw = W_{TPA} / (P_{wt} \cdot t)$, where W_{TPA} is the volume of TPA solution passed through catalyst layer during the time t.

CLAIMS

1. A catalyst composition comprising crystallites of catalytically active palladium or palladium and at least one metal of Group VIII of the Periodic Table of Elements, applied to the surface of a carbon material, wherein a mesoporous graphite-like material with the average mesopore size in the range of from 40 to 400 Å, the proportion of the mesopores in the total pore volume of at least 0.5, and the degree of graphite-similarity of at least 20% is used as the carbon material, in which metal crystallites are distributed in the volume of the carbon material granules in such a manner that the distribution peaks of these crystallites should be at a distance from the outer surface of the granule corresponding to 1-30% of its radius.

2. The catalyst composition of claim 1, characterized in that it comprises crystallites of rhodium and palladium.

3. The catalyst composition of claim 1, characterized in that it comprises crystallites of palladium and ruthenium.

4. The catalyst composition of claim 1, characterized in that it comprises crystallites of palladium and platinum.

5. The catalyst composition of claim 1, characterized in that the total content of metals therein varies within the range of from 0.1 to 3.0 percent by weight.

6. The catalyst composition of claim 1, characterized in that the weight ratio of palladium to other metals varies within the range of from 0.1 to 10.0.

7. A method of preparing a catalyst composition for the purification of terephthalic acid by applying catalytically active palladium or palladium and at least one of Group VIII metals to the surface of granules of a carbon carrier, said granules being contacted with an aqueous solution of palladium salts or palladium salts and salts of at least one of

Group VIII metals to produce a "metal salt - porous carbon" precursor, wherein the precursor is dried and treated with a reducing agent in an amount sufficient for reducing the surface metal salts to the metal crystallites, characterized in that a mesoporous graphite-like material with the average mesopore size in the range of from 40 to 400 Å, the proportion of the mesopores in the total pore volume of at least 0.5, and the degree of graphite-similarity of at least 20% is used as the carbon material to produce a metallic or bimetallic catalyst.

8. The method of claim 7, characterized in that said catalyst composition is prepared, using one of the following metal precursors:

H_2PdCl_4 or $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$;

H_2PdCl_4 and RuOHCl_3 or $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$;

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ and RuOHCl_3 or $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$.

9. The method of claim 7, characterized in that said catalyst composition is prepared, using nitric acid solutions of palladium and/or ruthenium salts with the concentration of free nitric acid ranging from 37 to 170 g/l.

10. The method of claim 7, characterized in that bimetallic catalysts are prepared by combined application of metal precursors.

11. The method of claim 7, characterized in that bimetallic catalysts are prepared by successive application of metal precursors.

12. A method of purifying terephthalic acid from p-carboxy-benzaldehyde in the presence of hydrogen with the use of a catalyst composition which comprises crystallites of catalytically active palladium or of palladium and at least one metal of Group VIII of the Periodic Table of Elements, applied to the surface of carbon material, characterized in that in the catalyst composition a mesoporous graphite-like material with the average mesopore size in the

range of from 40 to 400 Å, the proportion of the mesopores in the total pore volume of at least 0.5, and the degree of graphite-similarity of at least 20% is used as the carbon material, wherein the metal crystallites are distributed within the volume of granules of the carbon material in such a manner that peaks of the distribution of active components should be at a distance from the outer surface of the granule corresponding to 1-30% of its radius.

13. The method of claim 12, characterized in that the catalyst composition comprises crystallites of palladium and rhodium.

14. The method of claim 12, characterized in that the catalyst composition comprises crystallites of palladium and ruthenium.

15. The method of claim 12, characterized in that the catalyst composition comprises crystallites of palladium and platinum.

16. The method of claim 12, characterized in that the total content of metals in the catalyst composition varies within the range of from 0.1 to 3.0 percent by weight.

17. The method of claim 12, characterized in that the weight ratio of palladium to other metals in the catalyst composition varies within the range of 0.1 to 10.0.

18. The method of claim 12, characterized in that the concentration of p-carboxybenzaldehyde in terephthalic acid to be purified varies from 1000 to 30000 ppm.

A CATALYST COMPOSITION, A METHOD FOR PREPARING THEREOF,
AND A METHOD FOR PURIFYING TEREPHTHALIC ACID

ABSTRACT

The present invention relates to catalyst compositions for purifying terephthalic acid, based on Group VIII metals, to methods for preparing thereof, and to a method of purifying terephthalic acid suitable for the subsequent synthesis of polyester polymers and copolymers used in the manufacture of textile fibers.

The present invention solves the problem of providing selective and stable catalysts and processes wherein crude terephthalic acid with a high initial content of p-carboxybenzaldehyde should be selectively hydrogenated into p-toluic acid or/and decarbonylated into benzoic acid with a low residual content of p-carboxybenzaldehyde.

Said problem is solved by using in a method for the purification of terephthalic acid a catalyst composition comprising crystallites of catalytically active palladium or of palladium and at least one metal of Group VIII of the Periodic Table of Elements, applied to the surface of a carbon material, wherein a mesoporous graphite-like material with the average mesopore size in the range of from 40 to 400 Å, the proportion of the mesopores in the total pore volume of at least 0.5, and the degree of graphite-similarity of at least 20% is used as the carbon material, in which metal crystallites are distributed in the volume of the carbon material granules in such a manner that the distribution peaks of these crystallites should be at a distance from the outer surface of the granule corresponding to 1-30% of its radius.

The catalyst composition comprises crystallites of palladium and rhodium or of palladium and ruthenium, or of palladium and platinum, the total content of the metals varying

within 0.1 to 3.0 percent by weight and the weight ratio of palladium to other metals varying within 0.1 to 10.0.

Set of patent claims: 3 independent claims and 15 dependent claims.



09/980774

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

IC10-Verid/PTO 2 4 OCT 2001

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

рег. No 20/12-601

"5" сентября 2001 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение № 99116348, поданной в июле месяце 29 дня 1999 года (29.07.1999).

Название изобретения

Каталитическая композиция, способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

Заявитель

Институт катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения РАН (RU)

Действительный автор(ы)

Романенко Анатолий Владимирович (RU)
Лихолобов Владимир Александрович (RU)
Тимофеева Мария Николаевна (RU)
Чжунг Сунг Хва (KR)
Пак Юн Сеок (KR)

Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение

А.Л. Журавлев
Заведующий отделом

Каталитическая композиция, способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты, пригодной в дальнейшем для синтеза полимеров полиэстера и сополимеров, используемых в производстве текстильных волокон.

Важно, чтобы терефталевая кислота, которую используют в качестве мономера для производства полимерных волокон, имела высокую чистоту. Основными контролируемыми параметрами качества чистой терефталевой кислоты являются содержание в ней п-карбоксибензальдегида и окрашенных примесей.

Очищенную терефталевую кислоту получают из менее чистой, технической или "сырой" терефталевой кислоты гидроочисткой последней (обработкой в присутствии водорода) над катализаторами из металлов VIII группы. Сырую терефталевую кислоту растворяют в воде при повышенной температуре и полученный раствор гидрируют во встряхиваемом реакторе или в реакторе с неподвижным слоем, предпочтительно, в присутствии катализаторов из металлов VIII группы. Способы очистки, состав катализаторов и методы приготовления этих катализаторов описаны в многочисленных патентах.

Активность и селективность катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты зависят от множества факторов, таких как содержание металла или металлов VIII группы в катализаторе, типа подложки, метода, с помощью которого металл или металлы VIII группы были нанесены на подложку, а также от распределения металла или металлов по грануле носителя.

Известен способ гидроочистки сырой терефталевой кислоты [пат. Великобритании № 994769, 1965], в котором каталитическая композиция "палладий на активном углероде" показывает высокую активность в реакции очистки терефталевой кислоты от примесей п-карбоксибензальдегида. В качестве подложек для палладия были исследованы и другие соединения, такие как SiO_2 , Al_2O_3 . При этом было обнаружено, что лучшими являются углеродные носители, поскольку они не подвергаются быстрому разрушению в коррозионных горячих водных растворах терефталевой кислоты в отличие от окисных носителей.

Известны результаты исследований по влиянию природы углеродных носителей. Показано, что активные угли, приготовленные из растительных, животных или минеральных источников, предпочтительно из кокосового активного угля, являются пригодными для производства палладиевых катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты. Желательно, чтобы площадь поверхности таких активных углей была не менее $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а размер гранул соответствовал 3 - 6 мм. В [пат. США № 4728639, 1988] вводится дополнительная характеристика такого активного угля, а именно, величина pH водной суспензии. В [пат. СССР № 1660282, 1997] раскрывается возможность использования в качестве подходящего носителя активного пористого углеродного материала, модифицированного пироуглеродом.

В [пат. США №№ 4415479, 1983; 4421676, 1983 и 4791226, 1988] указывается, что для более эффективного процесса гидроочистки терефталевой кислоты от п-карбоксибензальдегида важно готовить катализаторы с определенным размером частиц нанесенного палладия. Такие частицы должны быть размером не более 35 \AA . Авторы [пат. США №№ 4394299, 1983 и 4791226, 1988] также указывают на положительный эффект такого распределения частиц палладия в грануле углеродного материала, когда они преобладают на внешней поверхности гранулы.

Во многих патентах отмечается что, наряду с монометаллическими катализаторами, введение в состав катализатора Ni, Co, Cu, Fe, Mn, U, Cr, также как

Ir, Rh, Pt и Ru может оказывать положительное влияние на каталитическую эффективность палладия.

Согласно другой группе патентов [пат. США №№ 4629715, 1986 и 4892972, 1990] наиболее эффективное действие биметаллических катализаторов достигается в случае, когда катализаторы в реакторе размещают слоями, например, Pd/C и Rh/C вместо одного слоя (Rh + Pd)/C. Авторы [пат. США № 4892972, 1990] даже заявляют процесс с использованием многослойного катализатора, например: Ru/C + Rh/C + Pd/C.

Обычно катализаторы, включающие металлы VIII группы, в частности палладиевые катализаторы, готовят адсорбцией соли палладия из раствора на носитель. В одном из методов [пат. США № 2857337, 1967] соль обрабатывают водорастворимым гидроксидом металла или основным карбонатом с последующим восстановлением до металлического палладия восстановителями типа формальдегида, глюкозы, глицерина и т.п.

Согласно Кейту и соавторам [пат. США № 3138560, 1967], при добавлении ко многим углеродным носителям тетрахловопалладата натрия или хлористого палладия, большая часть палладия немедленно осаждается в виде блестящей пленки металлического палладия. Катализаторы, приготовленные таким способом, обычно имеют низкую активность. Было высказано предположение, что палладий непосредственно восстанавливается до металла за счет свободных электронов или присутствия на углеродной поверхности таких функциональных групп, как альдегиды. Палладиевые катализаторы на стадии, предшествующей восстановлению, преимущественно готовят закреплением палладия в виде нерастворимого соединения, чтобы избежать проблем миграции палладиевых частиц и роста кристаллитов, которые могут возникнуть при восстановлении палладия из раствора.

Хотя п-карбоксибензальдегид является наиболее вредной примесью, определяющей качество терефталевой кислоты, используемой для производства пластических масс, и резко ухудшающей качество последних, п-толуиловая кислота (п-ТК) также является нежелательной примесью, которую необходимо

удалять из полученного в результате гидроочистки водного раствора терефталевой кислоты. Несмотря на то, что такое удаление может быть достигнуто в значительной степени вследствие большей растворимости п-толуиловой кислоты по сравнению с терефталевой кислотой в воде, существенные количества п-толуиловой кислоты все же захватываются внутрь кристаллов очищенной терефталевой кислоты на стадии ее кристаллизации из раствора.

Чтобы избежать этот сопутствующий недостаток в отделении п-толуиловой кислоты, было предложено проводить декарбонилирование п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту в водных растворах в присутствии катализатора "палладий на угле", так как бензойная кислота более растворима в воде, чем п-толуиловая кислота [пат. США № 3456001, 1969]. Однако, упомянутое выше декарбонилирование п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту производит эквимолярное количество окиси углерода, являющейся известным ядом для благородных металлов типа палладия [пат. США № 4201872, 1980]. Для того, чтобы минимизировать отравление катализатора в вышеупомянутом патенте предлагают проводить декарбонилирование при относительно низких давлениях процесса, чтобы снизить до минимума концентрацию растворенной окиси углерода в жидкой фазе. Давление процесса также должно контролироваться в пределах узкого диапазона давлений. Выделяемую окись углерода удаляют из реактора в виде газа.

Известно [пат. США № 4892972, 1990], что использование в вышеупомянутом процессе очистки сырой терефталевой кислоты каталитической системы, включающей первый слой катализатора, содержащий частицы металла VIII группы Периодической таблицы элементов, закрепленные на углеродном носителе, и второй слой катализатора "палладий на угле" и пропускание водного раствора сырой терефталевой кислоты через вышеупомянутый первый слой частиц катализатора "родий на угле", а затем через второй слой частиц катализатора "палладий на угле" позволяет минимизировать количество п-толуиловой кислоты, произведенной в ходе очистки сырой терефталевой кислоты. Такой метод использования вышеупомянутой каталитической системы не способствует гидрированию п-карбоксибензальдегида в п-толуиловую кислоту, а вместо этого

содействует декарбонилированию п-карбоксибензальдегида в бензойную кислоту, которая является более растворимой в воде, чем п-толуиловая кислота, и таким образом легче, чем п-толуиловая кислота, отделяется от терефталевой кислоты при кристаллизации последней. Это позволяет с большим экономическим эффектом очищать раствор терефталевой кислоты с более высоким содержанием п-карбоксибензальдегида.

Наиболее близкий способ очистки описан в [пат. Великобритании № 1578725, 1980], где авторы предлагают использовать катализаторы, включающие 2 или более металла, таких как Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Fe, Ni, Co, Cr, Mn и U, в которых один из металлов - Pd или Pt. В указанных катализаторах металлы находятся в виде сплава, физической смеси или нанесены на углеродную подложку - активный уголь (гранулы размером от 3 до 6 мм). Гидроочистку проводят обработкой раствора терефталевой кислоты водородом в присутствии указанных катализаторов при повышенных температурах (280°C) и давлении (~ 100 атм.). Скорость гидрирования в присутствии биметаллического катализатора (0.4%Pd-0.1%Pt)/C, отнесенная к 1 грамму катализатора, на 20% выше, чем при использовании 0.5%Pd/C.

Таким образом, сырая терефталевая кислота, содержащая п-карбоксибензальдегид и другие примеси, может быть очищена гидрированием над традиционно приготовленными катализаторами на основе металлов VIII группы, нанесенных на углерод.

Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов и процессов, в которых бы сырая терефталевая кислота с высоким начальным содержанием п-карбоксибензальдегида селективно гидрировалась в п-толуиловую кислоту или/и декарбонилировалась в бензойную кислоту с низким остаточным содержанием п-карбоксибензальдегида.

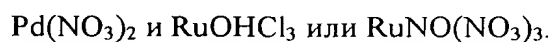
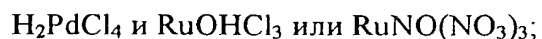
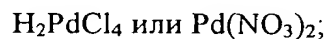
Задача решается следующим образом: использованием в способе очистки терефталевой кислоты каталитической композиции, включающей кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на

поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения этих кристаллитов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины; общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

Задача решается также разработкой способа приготовления каталитической композиции для очистки терефталевой кислоты нанесением каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы на поверхность гранул углеродного носителя, при контакте указанных гранул с водным раствором солей палладия или солей палладия и по крайней мере одного из металлов VIII группы с получением предшественника "соль металла - пористый углерод", в которой предшественник сушат и обрабатывают восстановителем в количестве, достаточном для восстановления поверхностных солей металлов до кристаллитов металлов, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20% с получением монометаллического или биметаллического катализатора.

Указанную каталитическую композицию готовят с использованием одного из следующих предшественников металлов:



Для приготовления указанной каталитической композиции используют азотнокислые растворы солей палладия и/или рутения с концентрацией свободной азотной кислоты от 37 до 170 г/л. Биметаллические катализаторы готовят совместным нанесением предшественников металлов, или последовательным нанесением предшественников металлов.

Мы нашли, что такой катализатор может быть получен, если моно- или биметаллические частицы металлов VIII группы нанести на поверхность углеродных материалов, имеющих средний размер пор от 40 до 400 Å и значительную (от 20 до 60%) степень графитоподобия; при этом указанные металлические частицы распределены по объему гранулы углеродного носителя так, что максимумы их распределения находятся на расстоянии от внешней поверхности указанной гранулы, эквивалентном от 1 до 30% ее радиуса.

В качестве вышеупомянутых углеродных материалов могут выступать носители, приготовленные термической обработкой пластмасс, а также синтезируемые по специальной технологии из газообразных углеводородов (V.A. Likholobov et al., *React.Kin.Cat.Lett.*, v.54, 2 (1995) 381-411), а именно, Сибунит, КВУ и различные композиты на их основе. В таблице 1 представлены физико-химические характеристики ряда углей. Сведенные в таблицу данные свидетельствуют, что вышеупомянутые углеродные материалы по набору таких параметров как $V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$ и K резко отличаются от обычно применяемых для получения катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты традиционных активных углей, приготовленных из растительных, животных или минеральных источников, предпочтительно коксовых активных углей, которые используются для приготовления традиционных катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты.

Мы также нашли, что, если в порах таких углеродных материалов реализовать распределение частиц металла (металлов) по объему гранулы носителя так, что максимум (максимумы) распределения будет находиться на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса, то такой катализатор обладает повышенным сроком службы при многократном

использовании. Особенно этот эффект проявляется при использовании в качестве металлов VIII группы палладия и рутения. Кроме того, совместное присутствие в катализаторе палладия и рутения приводит к эффекту синергизма, не аддитивного роста активности катализатора, особенно в том случае, если максимумы распределения частиц этих металлов находятся в области, прилегающей к внешней поверхности гранул катализатора.

Мы нашли также, что при таком распределении частиц палладия и рутения в грануле мезопористого углеродного материала возможно заменить часть палладия на рутений, что приводит не только к более низкой стоимости катализатора (поскольку рутений значительно дешевле палладия), но и к изменению соотношения концентраций п-толуиловой и бензойной кислот, которые являются продуктами превращения п-карбоксибензальдегида, в сторону последней, что благоприятствует достижению более высокого качества получаемой кристаллической терефталевой кислоты.

Для получения вышеупомянутых катализаторов, то есть катализаторов, содержащих моно - или биметаллические частицы палладия и рутения, нанесенные на поверхность углеродных носителей, можно использовать хорошо известные в литературе методы, такие как пропитка носителя растворами различных солей палладия и рутения. Однако, как было найдено, лучшие катализаторы получаются, если использовать метод напыления кислых растворов солей палладия и рутения на подходящий углеродный носитель с последующей обработкой нанесенных предшественников металла водородом.

Приведенные ниже примеры 1-35 характеризуют каталитические композиции и способы их получения. Из них примеры 7, 30-34 даны для сравнения, а примеры 8 и 35 приведены в качестве прототипа. Примеры 36-39 описывают используемые способы очистки терефталевой кислоты. Аналитические результаты по характеру распределения металлических частиц внутри гранулы носителя и качеству терефталевой кислоты, очищенной с использованием предлагаемых каталитических композиций, представлены в таблицах 2-6.

Пример 1

В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1 (данные о его физико-химических и текстурных свойствах приведены в таблице 1). Здесь и в следующих примерах носитель предварительно очищают от пыли кипячением в дистиллированной воде. Затем выгружают на сито с размером ячейки 1 мм, промывают дистиллированной водой и сушат при 120°C до постоянного веса. Водные растворы Na_2CO_3 (0.364 моль/л; 13 мл) и H_2PdCl_4 (0.182 моль/л; 13 мл) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$ подают в форсунку, и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при 75°C до постоянного веса. Последующую операцию восстановления проводят в трубчатом реакторе в токе водорода при температуре 250°C в течение 2 часов. Снижают температуру с 250°C до 40°C, при этом при 110°C вытесняют водород азотом. Катализатор промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции с AgNO_3 на ионы хлора в промывных водах и сушат под вакуумом при 75°C до постоянного веса. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Электронное микрозондирование гранул катализатора проводят сканированием среза гранул по диаметру на микроанализаторе MAP-3 зондом диаметром 1-2 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 20-30 нА. В качестве характеристики распределения активного компонента по зерну катализатора используют параметр Δ , характеризующий толщину активного слоя металла в мкм на 1/2 высоты пика.

Данные по распределению частиц палладия и рутения в катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными в настоящем патенте примерами, представлены в таблице 2.

Пример 2

Катализатор готовят как в примере 1, но вместо водного раствора H_2PdCl_4 используют RuOHCl_3 (0.191 моль/л; 13 мл), а концентрация раствора Na_2CO_3 (13 мл) соответствует 0.382 моль/л; $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.5 мас. %.

Пример 3

Катализатор готовят совместным нанесением Ru и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных растворов RuOHCl_3 и H_2PdCl_4 , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 13 мл водного раствора Na_2CO_3 (0.371 моль/л) и 13 мл H_2PdCl_4 (0.109 моль/л) + RuOHCl_3 (0.076 моль/л) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$ подают в форсунку и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при 70 °C до постоянного веса. Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 4

В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.091 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л, подают в форсунку и полученную смесь распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Образец помещают в трубчатый реактор и сушат в токе воздуха при повышении температуры в течение 1 часа до 120°C и выдерживают при этой температуре еще 2 часа. Затем воздух заменяют на азот и повышают температуру до 250°C (при этой температуре протекает разложение $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ до оксида палладия). В этих условиях образец выдерживают 3 часа, затем охлаждают до 150°C. Далее при этой температуре азот замещают на водород и восстанавливают катализатор 1 час при 150°C с последующим подъемом температуры до 250°C и выдержкой при этой температуре 2 часа. Снижают температуру с 250°C до 40°C, при этом при 110°C вытесняют водород азотом. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примерах 24, 25 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 5

Катализатор готовят как в примере 4, но вместо азотнокислого водного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ используют 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ ¹ (0.091 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л. Получают катализатор Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.5 мас. %.

Пример 6

Катализатор готовят совместным нанесением Ru и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных азотнокислых растворов $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г углеродного носителя марки Sibunit 1. 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.038 моль/л) + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.054 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л, подают в форсунку и распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Последующие операции сушки, прокали и восстановления аналогичны примеру 4. Получают катализатор (Ru-Pd)/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 7 (сравнительный)

Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор Pd/CG-5 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 8 (прототип)

Катализатор готовят как в примере 3, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор (Ru-Pd)/CG-5 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 9

Катализатор готовят как в примере 3, но в форсунку подают 13 мл водного раствора Na_2CO_3 (0.366 моль/л) и 13 мл H_2PdCl_4 (0.145 моль/л) + RuOHCl_3 (0.038

¹ $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ готовят упариванием до сиропообразного состояния водного RuOHCl_3 , растворением остатка в концентрированной HNO_3 , с последующим упариванием раствора до сиропообразного состояния. Затем добавляют концентрированную HNO_3 и вновь упаривают. Остаток растворяют в воде до необходимой концентрации Ru.

моль/л); $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$. Получают катализатор $(\text{Ru-Pd})/\text{Sib.1}$ с содержанием рутения 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

Пример 10

Катализатор готовят как в примере 3, но в форсунку подают 13 мл водного раствора Na_2CO_3 (0.376 моль/л) и 13 мл H_2PdCl_4 (0.073 моль/л) + RuOHCl_3 (0.115 моль/л); $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Ru} + \text{Pd}) = 2:1$. Получают катализатор $(\text{Ru-Pd})/\text{Sib.1}$ с содержанием рутения 0.3 мас. % и палладия 0.2 мас. %.

Пример 11

Катализатор готовят как в примере 6, но в форсунку подают 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.019 моль/л) + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.073 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л. Получают катализатор $(\text{Ru-Pd})/\text{Sib.1}$ с содержанием рутения 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

Пример 12

Катализатор готовят как в примере 6, но в форсунку подают 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.057 моль/л) + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.036 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л. Получают катализатор $(\text{Ru-Pd})/\text{Sib.1}$ с содержанием рутения 0.3 мас. % и палладия 0.2 мас. %.

Пример 13

Катализатор готовят как в примере 5, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.038 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 53 г/л. Получают катализатор $\text{Ru}/\text{Sib.1}$ с содержанием рутения 0.2 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 18 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 14

Катализатор готовят как в примере 13, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ (0.038 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л. Получают катализатор $\text{Ru}/\text{Sib.1}$ с содержанием рутения 0.2 мас. %.

Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 19 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 15

Катализатор готовят как в примере 4, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.054 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 53 г/л. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примерах 20, 22 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 16

Катализатор готовят как в примере 15, но используют 26 мл азотнокислого водного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.054 моль/л) с концентрацией свободной HNO_3 , равной 170 г/л. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 21 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 17

Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_2\text{PdCl}_4 = 2:1$ водные растворы Na_2CO_3 (0.218 моль/л; 13 мл) и H_2PdCl_4 (0.109 моль/л; 13 мл). Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 0.3 мас. %. Приготовленный таким способом катализатор используют в примере 23 при синтезе биметаллических катализаторов.

Пример 18

Катализатор готовят как в примере 17, но вместо Sibunit 1 используют Ru/Sib.1 из примера 13. Получают катализатор Pd/Ru/Sib.1 с содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 19

Катализатор готовят как в примере 15, но вместо Sibunit 1 используют Ru/Sib.1 из примера 14. Получают катализатор с Pd/Ru/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 20.

Катализатор готовят как в примере 2, но в форсунку подают с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{RuOHCl}_3 = 2:1$ водные растворы Na_2CO_3 (0.152 моль/л; 13 мл) и RuOHCl_3 (0.076 моль/л; 13 мл), а вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 15. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 21

Катализатор готовят как в примере 13, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 16. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 22

Катализатор готовят как в примере 14, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 15. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 23

Катализатор готовят как в примере 13, но вместо Sibunit 1 используют Pd/Sib.1 из примера 17. Получают катализатор с Ru/Pd/Sib.1 содержанием рутения 0.2 мас. % и палладия 0.3 мас. %.

Пример 24

В цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г Pd/Sib.1, приготовленного в примере 4. Водный раствор H_2PtCl_6 (0.0099 моль/л; 26 мл) подают в форсунку и распыляют со скоростью 5 мл/мин в реактор. Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор Pt/Pd/Sib.1 с содержанием платины 0.1 мас. % и палладия 0.5 мас. %.

Пример 25

Катализатор готовят как в примере 24, но вместо H_2PtCl_6 используют водный раствор RhCl_3 (0.019 моль/л; 26 мл). Получают катализатор Rh/Pd/Sib.1 с содержанием родия 0.1 мас. % и палладия 0.5 мас. %.

Примеры 26-27

Катализаторы готовят как в примере 4, но концентрация свободной HNO_3 составляет 37 г/л (пример 26) и 147 г/л (пример 27). Получают катализаторы Ru/Sib.1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 28

Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают 13 мл водного раствора Na_2CO_3 (0.727 моль/л) и 13 мл H_2PdCl_4 (0.363 моль/л); $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Pd} = 2:1$. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 1.0 мас. %.

Пример 29

Катализатор готовят как в примере 1, но в форсунку подают 13 мл водного раствора Na_2CO_3 (1.453 моль/л) и 13 мл H_2PdCl_4 (0.727 моль/л); $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Pd} = 2:1$. Получают катализатор Pd/Sib.1 с содержанием палладия 2.0 мас. %.

Пример 30 (сравнительный)

Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь AP-Б. Получают катализатор Pd/AP-Б с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 31 (сравнительный)

Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь L-2702. Получают катализатор Pd/ L-2702 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 32 (сравнительный)

Катализатор готовят как в примере 4, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют активный уголь FB-4. Получают катализатор Pd/FB-4 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 33 (сравнительный)

Катализатор готовят как в примере 1, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют углеродный материал КВУ-1. Получают катализатор Pd/КВУ-1 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 34 (сравнительный)

Катализатор готовят как в примере 1, но вместо углеродного носителя марки Sibunit 1 используют кокосовый уголь CG-5. Получают катализатор Pd/CG-5 с содержанием палладия 0.5 мас. %.

Пример 35 (прототип)

Катализатор готовят совместным нанесением Pt и Pd с использованием в качестве предшественников металлов водных растворов H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 , соответственно. Для этого в цилиндрический вращаемый реактор загружают 50 г кокосового угля CG-5. 13 мл водного раствора Na_2CO_3 (0.330 моль/л) и 13 мл H_2PdCl_4 (0.145 моль/л) + H_2PtCl_6 (0.020 моль/л) с одинаковой объемной скоростью (2.5 мл/мин) в молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : (\text{Pt} + \text{Pd}) = 2:1$ подают в форсунку и полученную смесь распыляют в реактор. Катализатор выгружают и сушат под вакуумом при 70 °C до постоянного веса. Последующие операции восстановления, промывки и сушки аналогичны примеру 1. Получают катализатор (Pt -Pd)/CG-5 с содержанием платины 0.1 мас. % и палладия 0.4 мас. %.

Пример 36

В стакан реактора (4561 Mini Parr Reactor) из нержавеющей стали загружают 150 мл дистиллированной H_2O и 12.9 г неочищенной терефталевой кислоты, содержащей 8000 м.д. п-карбоксибензальдегида и 126 м.д. п-толуиловой кислоты. Якорь мешалки переоборудован так, что он имеет вид сетчатой корзинки, предназначенной для помещения в нее гранул катализатора. Гранулы катализатора, приготовленного по примеру 1, в количестве 0.170 г загружают на дно корзинки. Корзинку закрепляют на стержень мешалки. После этого крышку автоклава одевают на стакан и плотно закручивают. Реактор подсоединяют к системе. Продувают систему азотом, затем водородом, и доводят давление водородом до 14

атм. На панели управления задают температуру 250°C и включают нагрев печи. При достижении в реакторе заданной температуры включают перемешивающее устройство, оборудованное магнитным приводом (скорость вращения ~ 240 об./мин). Время включения перемешивания считают началом опыта. Продолжительность опыта составляет 3 часа. Реакционную массу охлаждают и продувают установку азотом. Открывают реактор, отсоединяют корзинку с катализатором от стержня мешалки и извлекают катализатор. Содержимое автоклава (суспензию терефталевой кислоты в воде) переносят на стеклянный фильтр, фильтруют, промывают дистиллированной водой (50 мл) и высушивают под вакуумом при 75°C в течение 2 часов. С полученного порошка терефталевой кислоты отбирают пробы на анализ примесей.

Содержание п-карбоксибензальдегида в очищенной терефталевой кислоте определяют с помощью универсального полярографа ОН-105 вольтамперометрическим методом в дифференциальном режиме поляризации на ртутно-графитовом электроде по аналитическому сигналу с максимумом при потенциале - 1.07 В, пропорциональному концентрации п-карбоксибензальдегида в терефталевой кислоте.

Концентрацию п-толуиловой кислоты в очищенной терефталевой кислоте определяют методом жидкостной хроматографии высокого давления на жидкостном хроматографе Милихром-4. Навеску терефталевой кислоты растворяют в $0.3\text{M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и анализируют на колонке 2×80 мм с неподвижной фазой - анионообменной смолой Partisil, 10 SAX (Watman).

Цветность (прозрачность) очищенной терефталевой кислоты определяют прямым измерением оптической плотности водно-щелочных растворов при 340 и 400 нм. Для этого 1.5 г очищенной терефталевой кислоты растворяют в 10 мл 2 М раствора КОН. Раствор предварительно центрифугируют в течение 15 мин при скорости вращения 3000 об./мин. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре (в нашем случае - Specord M40) в кварцевых кюветах толщиной 10 мм относительно 2 М раствора КОН при 340 и 400 нм.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 3.

Пример 37

Способ очистки терефталевой кислоты аналогичен примеру 35, с тем отличием, что в корзинку загружают 0.340 г катализатора. При этом катализатор после опыта (цикла) непосредственно в корзинке промывают дистиллированной водой и используют в следующем цикле. Продолжительность испытания одного образца составляет от четырех до пяти циклов.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 4.

Пример 38

Способ очистки терефталевой кислоты аналогичен примеру 36, с тем отличием, что очистку осуществляют на катализаторах, приготовленных по примерам 3 и 34, при повышенном начальном содержании п-карбоксибензальдегида, равном 30 000 м.д.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом, представлены в таблице 5.

Пример 39

В стакан из нержавеющей стали емкостью 750 мл (растворитель) загружают 500 мл дистиллированной H_2O и 25 г неочищенной терефталевой кислоты, содержащей 3552 м.д. п-карбоксибензальдегида и 126 м.д. п-толуиловой кислоты. После этого крышку автоклава одевают на стакан и плотно заворачивают. На сетку реактора, представляющего собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 10 мм со сливным отверстием на высоте 110 мм от нижней сетки, засыпают 2.0 г катализатора, приготовленного по примеру 1, и закрепляют сверху второй сеткой. Подсоединяют реактор к растворителю. Сливное отверстие реактора через термостатируемый стальной капилляр герметично соединяют с

кристаллизатором, представляющем собой автоклав из нержавеющей стали емкостью 750 мл. Растворитель, реактор и кристаллизатор размещены в обогреваемом термостате. Продувают систему азотом, затем водородом с барботажем H_2 через водную суспензию терефталевой кислоты в растворителе, и доводят давление водородом до 10 атм. На панели управления задают температуру $250^{\circ}C$ и включают нагрев термостата. При установлении в системе заданной температуры с помощью регулятора потока газа в растворитель с постоянной объемной скоростью подают водород. Постоянство давления в системе поддерживают регулятором давления "до себя", расположенным на выходе из кристаллизатора. По мере поступления газ вытесняет раствор терефталевой кислоты из растворителя в реактор, при этом раствор терефталевой кислоты с постоянной скоростью продавливается через слой катализатора снизу вверх и сливается через сливное отверстие в кристаллизатор. Продолжительность «передавливания» раствора через реактор составляет 8 часов. Реакционную массу охлаждают и продувают установку азотом. Содержимое кристаллизатора (суспензию терефталевой кислоты в воде) переносят на стеклянный фильтр, фильтруют, промывают дистиллированной водой (100 мл) и высушивают под вакуумом при $75^{\circ}C$ в течение 2 часов. С полученного порошка терефталевой кислоты отбирают пробы на анализ примесей.

Аналитические данные по качеству терефталевой кислоты, очищенной этим способом на катализаторах, приготовленных в соответствии с приведенными выше примерами, представлены в таблице 6.

Как видно из примеров и таблиц, предлагаемое изобретение позволяет очищать терефталевую кислоту до низкого остаточного содержания п-карбоксибензальдегида, что позволяет предлагаемому способу очистки найти широкое применение в химической промышленности.

Таблица 1. Основные характеристики некоторых гранулированных пористых углеродных материалов

№	Марка	Происхождение (источник)	Внешний вид	Размер, мм	$A_{BET}^{1)}$, m^2/g	$V_{микро}^{2)}$, $см^3/g$	$V_{мезо}^{3)}$, $см^3/g$	$V_{\Sigma}^{4)}$, $см^3/g$	$V_{мезо}/V_{\Sigma}$	$D_{ср.}^{5)}$, \AA	$K^{6)}$, %
1	AP-B	Каменный уголь	Черенок	4-5	438	0.192	0.027	0.219	0.12	20	5
2	CG-5	Кокосовый уголь	Дроблен.	3-6	1024	0.438	0.047	0.485	0.10	19	10
3	L-2702	Каменный уголь	Черенок	4-8	1024	0.453	0.046	0.499	0.03	19	
4	FB-4	Каменный уголь	Черенок	4-6	606	0.222	0.144	0.366	0.39	24	
5	KBY-1	Угледороходы	Гранула	3-5	120	0.010	0.310	0.32	0.97	107	40
6	Sibunit 1	Угледороходы	Гранула	2-3	440	0.015	0.665	0.680	0.98	62	60

¹⁾ A_{BET} (m^2/g) - удельная поверхность по ВЭГ. Площадь поверхности рассчитывали на участке изотермы, где $P/P_0 = 0.05-0.20$; величина площади молекулы азота в заполненном мономолекулярном слое принималась равной $\omega = 0.162 \text{ nm}^2$;

²⁾ $V_{микро}$ ($см^3/g$) - объем микропор. Рассчитывали, используя сравнительный метод на участках изотерм, соответствующих области между заполнением микропор и началом капиллярной конденсации; величина $V_{микро}$ соответствует суммарному объему ультрамикро- и супермикропор, то есть объему микропор размером меньше 20 \AA ;

³⁾ $V_{мезо}$ ($см^3/g$) = $V_{\Sigma} - V_{микро}$;

⁴⁾ V_{Σ} ($см^3/g$) - объем пор размером менее 5000 \AA . Вычислен из адсорбции азота при $P/P_0 = 0.98$;

⁵⁾ $D_{ср.}$ (\AA) - средний размер пор, рассчитанный как $D_{ср.} = 4 \cdot 10^4 \cdot V_d / A_{BET}$;

⁶⁾ K (%) - степень кристалличности, рассчитанная из интегральной интенсивности пика (002); дифрактограммы образцов записаны на дифрактометре HZG-4C (CuK_{α} , графитовый монохроматор).

Таблица 2. Свойства катализаторов

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Распределение металла по грануле, мкм			
		Δ^1 Ru	$\Delta_{\text{ср.}}^2$ Ru	Δ Pd	$\Delta_{\text{ср.}}$ Pd
1	0.5%Pd/Сиб.1			27-75	38
2	0.5%Ru/Сиб.1	18-45	32		
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Сиб.1	30-91	44	19-82	38
4	0.5%Pd/Сиб.1			58-410	302
5	0.5%Ru/Сиб.1	220-384	293		
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Сиб.1	90-339	240	90-298	249
7	0.5%Pd/CG-5			18-75	41
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	12-48	26	9-42	22
10	(0.3%Ru-0.2%Pd)/Сиб.1			22-79	44
14	0.2%Ru/Сиб.1	размыт	≥ 475		
15	0.3%Pd/Сиб.1			261-597	371
16	0.3%Pd/Сиб.1			477-1530	988
17	0.3%Pd/Сиб.1			17-123	46
18	0.3%Pd/0.2%Ru/Сиб.1	34-716	285	размыт	≥ 580
19	0.3%Pd/0.2%Ru/Сиб.1	размыт	≥ 766	56-183	134
20	0.2%Ru/0.3%Pd/Сиб.1	28-206	92	14-597	211
21	0.2%Ru/0.3%Pd/Сиб.1	178-505	286	322-1533	739
22	0.2%Ru/0.3%Pd/Сиб.1	64-673	396	56-1150	200
23	0.2%Ru/0.3%Pd/Сиб.1	159-430	302	17-239	90
26	0.5%Pd/Сиб.1			51-232	121
30	0.5%Pd/АР-Б			45-250	128
31	0.5%Pd/L-2702			58-287	150
32	0.5%Pd/FB-4			7-29	17
34	0.5%Pd/CG-5			6-40	18

¹⁾ Параметр Δ характеризует толщину активного слоя в мкм на 1/2 высоты пика распределения металла в приповерхностном слое гранулы;

²⁾ $\Delta_{\text{ср.}}$ - среднее арифметическое параметра Δ .

Таблица 3. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 36

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Характеристики очищенной ТФК			
		Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
		340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/Си6.1	95.51	98.83	9	3620
2	0.5%Ru/Си6.1	84.51	96.27	25	520
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Си6.1	93.21	98.42	12	2620
4	0.5%Pd/Си6.1	84.57	96.86	455	729
5	0.5%Ru/Си6.1	75.78	97.43	851	138
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Си6.1	89.31	98.47	345	524
7	0.5%Pd/CG-5	66.14	81.65	16	760
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	89.90	95.50	10	3696
9	(0.1%Ru-0.4%Pd)/Си6.1	95.79	99.15	9	2830
10	(0.3%Ru-0.2%Pd)/Си6.1	94.18	98.56	10	1640
11	(0.1%Ru-0.4%Pd)/Си6.1	91.98	100.00	340	602
12	(0.3%Ru-0.2%Pd)/Си6.1	90.82	100.00	336	394
13	0.2%Ru/Си6.1	69.76	98.16	1265	79
15	0.3%Pd/Си6.1	77.08	95.96	842	138
16	0.3%Pd/Си6.1	78.22	96.99	772	151
18	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	97.03	99.70	1402	197
19	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	93.08	100.00	131	914
20	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	86.52	98.67	446	743
21	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	77.66	97.51	973	284
23	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	77.80	97.51	1303	201
24	0.1%Pt/0.5%Pd/Си6.1	75.54	97.56	200	689
25	0.1%Rh/0.5%Pd/Си6.1	52.57	96.30	494	176
26	0.5%Pd/Си6.1	92.88	97.17	56	2251
27	0.5%Pd/Си6.1	95.00	98.90	83	3662
28	1%Pd/Си6.1	89.50	94.23	6	6048
29	2%Pd/Си6.1	100.00	100.00	15	5443
30	0.5%Pd/АР-Б	72.65	94.28	432	235
31	0.5%Pd/L-2702	56.28	99.00	676	184
32	0.5%Pd/FB-4	59.84	92.57	412	230
33	0.5%Pd/КВУ-1	94.79	94.44	6	1020
34	0.5%Pd/CG-5	98.6	100,00	6	559

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Характеристики очищенной ТФК			
		Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
		340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
35	(0.1%Pt-0.4%Pd)/CG-5	87.57	98.41	18	1200

Таблица 4. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 37

№ примера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/СиБ.1	1	96.52	98.85	6	7249
		2	97.18	99.52	5	6955
		3	94.25	98.35	5	4534
		4	89.90	95.92	6	2688
		5	88.55	95.63	4	1058
2	0.5%Ru/СиБ.1	1	89.86	97.79	24	1067
		2	88.39	98.60	23	546
		3	84.81	100.00	25	269
		4	80.46	96.16	23	297
		5	82.44	97.12	25	199
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	1	95.80	99.17	11	1873
		2	96.64	100.00	10	1528
		3	97.50	100.00	9	1218
		4	89.19	96.25	14	974
		5	84.46	94.30	15	907
6	(0.2%Ru-0.3%Pd)/СиБ.1	1	93.80	99.08	6	1890
		2	92.06	97.08	8	1033
		3	90.51	97.42	53	949
		4	88.76	97.47	85	1117
		5	82.00	97.85	206	1151
7	0.5%Pd/CG-5	1	98.11	100.00	5	4402
		2	97.74	100.00	7	1381
		3	94.78	99.08	12	748
		4	91.95	99.22	52	882
8	(0.2%Ru-0.3%Pd)/CG-5	1	99.27	100.00	9	5275

№ примера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК			
			Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
			340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
		2	99.30	100.00	40	1613
		3	96.53	100.00	34	3142
		4	91.38	98.26	60	511
		5	90.91	99.46	202	442
19	0.3%Pd/0.2%Ru/Си6.1	1	93.84	99.18	12	7200
		2	90.67	97.65	88	6200
		3	94.78	100.00	279	756
		4	83.80	96.18	366	873
		5	79.52	95.06	297	672
20	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	1	97.13	100.00	8	1267
		2	90.87	100.00	219	571
		3	82.48	100.00	865	549
		4	76.62	100.00	1213	477
		5	68.24	96.39	1312	319
23	0.2%Ru/0.3%Pd/Си6.1	1	96.80	100.00	255	899
		2	83.89	97.13	405	168
		3	75.50	94.09	778	124
		4	70.48	93.70	814	155
		5	67.61	94.70	1003	286
26	0.5%Pd/Си6.1	1	97.87	100.00	10	2612
		2	98.71	100.00	10	2352
		3	95.33	100.00	6	361
		4	92.26	99.44	72	470
		5	86.55	97.88	198	655
34	0.5%Pd/CG-5	1	94,85	96,84	8	
		2	95,41	100,00	11	
		3	93,72	98,87	71	
		4	91,28	97,72	360	
		5	89,16	97,24	739	

Таблица 5. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 38 (при начальном содержании п-КБА 30 000 м.д.)

№ примера	Состав катализатора, мас. %	№ цикла	Характеристики очищенной ТФК		
			Пропускание щелочных растворов, %		Содержание п-КБА, м.д.
			340 нм	400 нм	
3	(0.2%Ru-0.3%Pd)/Сиб.1	1	92,22	97,00	10
		2	94,34	98,33	20
		3	93,93	97,46	31
		4	79,58	93,73	41
		5	77,89	93,46	156
34	0.5%Pd/CG-5	1	97,95	98,54	9
		2	91,15	97,67	37
		3	88,29	97,68	434
		4	72,85	97,52	1607
		5	41,71	92,83	3447

Таблица 6. Характеристики ТФК, очищенной по способу в соответствии с примером 39

№ примера	Состав катализатора, мас. %	Продолжительность опыта (t), ч	Вес кат. (P _{кат}), г	Lw ¹⁾	Характеристики очищенной ТФК			
					Пропускание щелочных растворов, %		Содержание примесей, м.д.	
					340 нм	400 нм	п-КБА	п-ТА
1	0.5%Pd/Сиб.1	8	2.00	29.5	90.7	97.2	15	460
3	0.2%Ru-0.3%Pd/ Сиб.1	10	2.00	4.2	92.17	99.21	32	1930
3	0.2%Ru-0.3%Pd/ Сиб.1	10	2.00	18.8	83.01	91.88	80	116
4	0.5%Pd/Сиб.1	10	2.00	1.2			55	1242
4	0.5%Pd/Сиб.1	10	2.00	20.3	86.6	99.3	189	10
7	0.5%Pd/CG-5	10	2.00	22.4	88.75	97.19	164	39
8	0.2%Ru-0.3%Pd/CG-5	10	2.00	17.3	92.13	99.27	100	152
33	0.5%Pd/КВУ-1	10	2.00	20.1	87.81	98.46	80	162
34	0.5%Pd/CG-5	10	2.00	20.2	89.7	95.3	15	162

¹⁾ Объемная нагрузка на катализатор $Lw = W_{\text{ток}} / (P_{\text{кат}} \cdot t)$, где $W_{\text{ток}}$ - объем раствора ТФК, пропускаемый через слой катализатора за время t.

Формула изобретения

1. Каталитическая композиция для очистки терефталевой кислоты, включающая кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, отличающаяся тем, что в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

2. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и родия.

3. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и рутения.

4. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что она включает кристаллиты палладия и платины.

5. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %.

6. Каталитическая композиция по п.1, отличающаяся тем, что весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

7. Способ приготовления каталитической композиции для очистки терефталевой кислоты нанесением каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы на поверхность гранул углеродного носителя, при контакте указанных гранул с водным раствором солей палладия или солей палладия и, по крайней мере, одного из металлов VIII группы с получением предшественника "соль металла - пористый углерод", в

котором предшественник сушат и обрабатывают восстановителем в количестве, достаточном для восстановления поверхностных солей металлов до кристаллитов металлов, отличающийся тем, что в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20% с получением металлического или биметаллического катализатора.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанную каталитическую композицию готовят с использованием одного из следующих предшественников металлов:

H_2PdCl_4 или $Pd(NO_3)_2$;

H_2PdCl_4 и $RuOHCl_3$ или $RuNO(NO_3)_3$;

$Pd(NO_3)_2$ и $RuOHCl_3$ или $RuNO(NO_3)_3$.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что для приготовления указанной каталитической композиции используют азотнокислые растворы солей палладия и/или рутения с концентрацией свободной азотной кислоты от 37 до 170 г/л.

10. Способ по п.7, отличающийся тем, что биметаллические катализаторы готовят совместным нанесением предшественников металлов.

11. Способ по п.7, отличающийся тем, что биметаллические катализаторы готовят последовательным нанесением предшественников металлов.

12. Способ очистки терефталевой кислоты от п-карбоксибензальдегида в присутствии водорода с использованием каталитической композиции, которая включает кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, отличающийся тем, что в качестве углеродного материала в каталитической композиции используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов

распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия.

14. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и рутения.

15. Способ по п.12, отличающийся тем, что каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и платины.

16. Способ по п.12, отличающийся тем, что общее содержание металлов в каталитической композиции изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас. %.

17. Способ по п.12, отличающийся тем, что весовое отношение палладия к другим металлам в каталитической композиции изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

18. Способ по п.12, отличающийся тем, что концентрация п-карбоксибензальдегида в предназначенной для очистки терефталевой кислоте изменяется от 1000 до 30 000 м.д.

Реферат

Каталитическая композиция, способ ее приготовления и способ очистки терефталевой кислоты

Изобретение относится к каталитическим композициям для очистки терефталевой кислоты на основе металлов VIII группы, способам их приготовления и к процессу очистки терефталевой кислоты, пригодной в дальнейшем для синтеза полимеров полиэстера и сополимеров, используемых в производстве текстильных волокон.

Изобретение решает задачу создания селективных и стабильных катализаторов и процессов, в которых бы сырая терефталевая кислота с высоким начальным содержанием п-карбоксибензальдегида селективно гидрировалась в п-толуиловую кислоту или/и декарбонилировалась в бензойную кислоту с низким остаточным содержанием п-карбоксибензальдегида.

Задача решается использованием в способе очистки терефталевой кислоты каталитической композиции, включающей кристаллиты каталитически активного палладия или палладия и, по крайней мере, одного металла VIII группы Периодической таблицы элементов, нанесенные на поверхность углеродного материала, где в качестве углеродного материала используют мезопористый графитоподобный материал со средним размером мезопор в интервале от 40 до 400 Å, долей мезопор в общем объеме пор не менее 0.5 и степенью графитоподобия не менее 20%, в котором кристаллиты металлов распределены в объеме гранул углеродного материала так, чтобы максимумы распределения активных компонентов находились на расстоянии от внешней поверхности гранулы, соответствующем 1-30% ее радиуса.

Каталитическая композиция включает кристаллиты палладия и родия, или палладия и рутения, или палладия и платины, общее содержание металлов изменяется в пределах от 0.1 до 3.0 мас.%, весовое отношение палладия к другим металлам изменяется в пределах от 0.1 до 10.0.

Формула изобретения: 3 независимых пункта и 15 з.п.